

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-175395

(43)Date of publication of application : 23.06.1992

(51)Int.Cl.

C09K 11/00
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 02-305405

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1990

(72)Inventor : ONUMA TERUYUKI
SHIMADA TOMOYUKI
OTA MASABUMI
KAWAMURA FUMIO
SAKON HIROTA
TAKAHASHI TOSHIHIKO

(30)Priority

Priority number : 02179355

Priority date : 06.07.1990

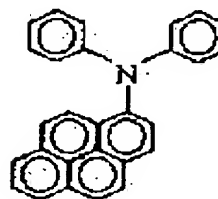
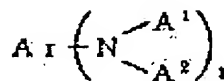
Priority country : JP

(54) ELECTROLUMINESCENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the variety of emission wavelength and durability and to make it possible to exhibit various emission hue by placing one or more layers of org. compd. wherein at least one layer contains a specified org. compd. between an anode and a cathode.

CONSTITUTION: One or more layers of org. compd. wherein at least one layer contains an org. compd. (a) of formula I [wherein A1 and A2 are each an (unsubstd.) alkyl or an (unsubstd.) aryl; Ar is an (unsubstd.) pyrenyl; n is 1-2](e.g. a compd. of formula II) is obtd. by forming the org. compd. (a) and, if necessary, another org. compd. (b) into a thin film wherein the thickness of the whole org. compd. is 2μm or less, pref. 0.05-0.5μm by vacuum deposition, soln. coating, etc. The obtd. layer (s) is (are) placed between an anode and a cathode to obtain an electroluminescent element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平4-175395

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)6月23日

C 09 K 11/00
11/06
H 05 B 33/14F 6917-4H
Z 6917-4H
8815-3K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑮ 発明の名称 電界発光素子

⑯ 特 願 平2-305405

⑰ 出 願 平2(1990)11月10日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)7月6日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-179355

㉑ 発 明 者	大 沼	照 行	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉒ 発 明 者	島 田	知 幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉓ 発 明 者	太 田	正 文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉔ 発 明 者	河 村	史 生	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉕ 発 明 者	左 近	洋 太	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉖ 発 明 者	高 橋	俊 彦	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉗ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー		東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
㉘ 代 理 人	弁 理 士 池 浦 敏 明		外 1 名	

明 細 書

1. 発明の名称

電界発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 陽極および陰極と、これらの間に挟持される一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式(I)で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子。



(式中、A¹, A²は置換もしくは無置換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。Arは置換もしくは無置換のビレニル基を、nは1又は2を表わす。)

(2) 一般式(I)において、nが2である請求項(1)の電界発光素子。

(3) 一般式(I)において、A¹及び/又はA²が置換

のアリール基である請求項(1)又は(2)の電界発光素子。

(4) 一般式(I)において、A¹及び/又はA²がアルキル基又はアルコキシ基で置換されたアリール基である請求項(1)又は請求項(2)の電界発光素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は発光性物質からなる発光層を有し、電界を印加することにより電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり大面積の面状発光体の実現を可能にする電界発光素子に関する。

〔従来の技術〕

電界発光素子はその発光励起機構の違いから、(1)発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性電界発光素子と、(2)電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光体を励起し、直流電界で作動するキャリア注入型電界発光

素子の二つに分けられる。(1)の真性電界発光型の発光素子は一般にZnSにMn、Cu等を添加した無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に200V以上の高い交流電界を必要とすること、製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不十分である等の多くの問題点を有する。

(2)のキャリア注入型電界発光素子は発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになってから高輝度のものが得られるようになった。たとえば、特開昭59-194393、米国特許4,539,507、特開昭63-295695、米国特許4,720,432及び特開昭63-264692には、陽極、有機質ホール注入輸送層、有機質電子注入性発光体および陰極から成る電界発光素子が開示されており、これらに使用される材料としては、例えば、有機質ホール注入輸送用材料としては芳香族三級アミンが、また、有機質電子注入性発光材料としては、アルミニウムトリソキシシン等が代表的な例としてあげられる。

また、Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 27, p713-715には陽極、有機質ホール輸送層、発

光層、有機質電子輸送層および陰極から成る電界発光素子が報告されており、これらに使用される材料としては、有機質ホール輸送材料としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンが、また、有機質電子輸送材料としては、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾールがまた発光材料としてはフタロペリノンが例示されている。

これらの例は有機化合物を、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料として用いるためには、これらの有機化合物の各種特性を探索し、かかる特性を効果的に組み合わせて電界発光素子とする必要性を意味し、換言すれば広い範囲の有機化合物の研究開発が必要であることを示している。

さらに、上記の例を含め有機化合物を発光体とするキャリア注入型電界発光素子はその研究の歴史も浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究が充分になされているとは言えず、現状では更なる輝度の向上、フルカラーディスプレイへの応用を考えた場合の青、緑および赤の発光色相を精

密に選択できるための発光波長の多様化あるいは耐久性の向上など多くの課題を抱えているのが実情である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は発光波長に多様性があり、種々の発光色相を呈すると共に耐久性に優れた電界発光素子を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題を解決するための発光層の構成要素について鋭意検討した結果、陽極および陰極と、これらの間に挟持された一層または複数層の有機化合物層より構成される電界発光素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも一層が、下記一般式(1)で表わされる有機化合物を構成成分とする層であることを特徴とする電界発光素子が、上記課題に対し、有効であることを発見し、本発明を完成するに至った。



(式中、 A^1, A^2 は置換もしくは無置換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基を表わし、それぞれ同一でも異なってもよい。 Ar は置換もしくは無置換のビレニル基を、 n は1又は2を表わす。)

また一般式(1)における Ar の置換基としては以下のものを挙げることができる。

- (1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基
- (2) アルキル基;好ましくは C_1-C_{20} とりわけ C_1-C_{12} の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基は更に、水酸基、シアノ基、 C_1-C_{12} のアルコキシ基、フェニル基またはハロゲン原子、 C_1-C_{12} のアルキル基若しくは C_1-C_{12} のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。
- (3) アルコキシ基($-OR^1$); R^1 は(2)で定義したアルキル基を表わす。
- (4) アリールオキシ基;アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられ、これらは C_1-C_{12}

のアルコキシ基、 C_1-C_{12} のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。

(5) アルキルチオ基($-SR^1$); R^1 は(2)で定義したアルキル基を表わす。

(6) $-N \begin{smallmatrix} \nearrow R^2 \\ \searrow R^3 \end{smallmatrix}$; 式中 R^2 及び R^3 は各々独立に水素原子、

(2)で定義したアルキル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基またはアリール基を表わし、アリール基としては例えばフェニル基、ピフェニル基またはナフチル基が挙げられ、これらは C_1-C_{12} のアルコキシ基、 C_1-C_{12} のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。またピペリジル基、モルホルル基のように、 R^2 と R^3 が窒素原子と共同で環を形成しても良い。またユロリジル基のようにアリール基上の炭素原子と共同で環を形成しても良い。

(7) アルコキシカルボニル基($-COOR^4$); R^4 は(2)で定義したアルキル基または(4)で定義したアリール基を表わす。

(8) アシル基($-COR^4$)、スルホニル基($-SO_2R^4$)、

ビリジル基、ビリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フラニル基、ピロリル基、チオフェニル基、キノリル基、クマリニル基、ベンゾフラニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピリダジニル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリル基、フトラジニル基、フトラジンジオニル基、フタルアミジル基、クロモニル基、ナフトラクタミル基、キノロニル基、 α -スルホ安息香酸イミジル基、マレイン酸イミジル基、ナフタリジニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、キナゾロニル基、キノキサロニル基、フトラゾニル基、ジオキノビリミジニル基、ピリドニル基、イソキノロニル基、イソキノリニル基、イソチアゾリル基、ベンズイソキサゾリル

カルバモイル基($-\text{CON} \begin{smallmatrix} \nearrow R^2 \\ \searrow R^3 \end{smallmatrix}$)またはスルファモ

イル基($-\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow R^2 \\ \searrow R^3 \end{smallmatrix}$); 式中 R^2 、 R^3 及び R^4 は上

記で定義した意味を表わす。但し R^2 及び R^3 においてアリール基上の炭素原子と共同で環を形成する場合を除く。

(9) メチレンジオキシ基またはメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基

一般式(I)における A^1 および A^2 がアリール基である場合、それらは炭素環式の芳香族基、又は複素環式の芳香族基であり、前者の例としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基等の非縮合炭素環式芳香族基及び縮合多環式炭化水素基を挙げることができる。

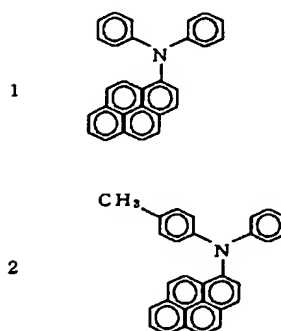
またこれらアリール基は前記で定義した置換基(1)-(9)を有することができる。

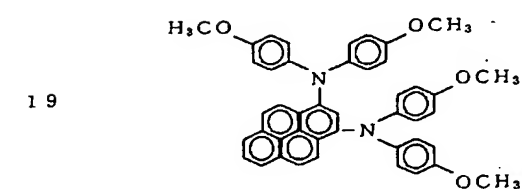
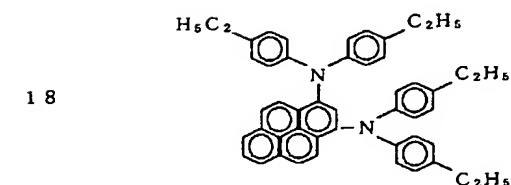
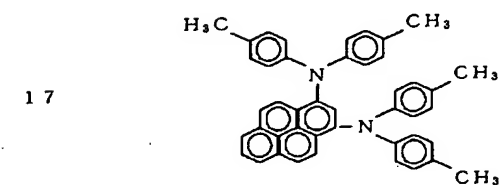
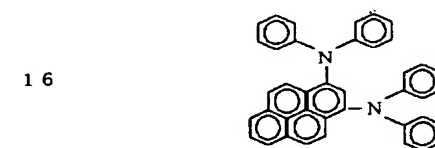
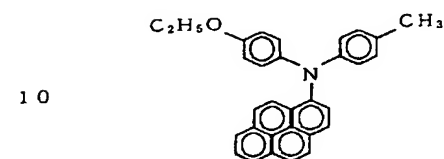
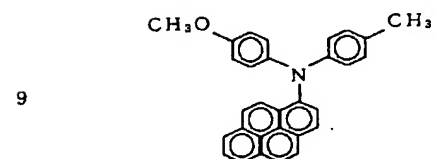
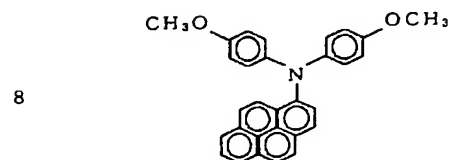
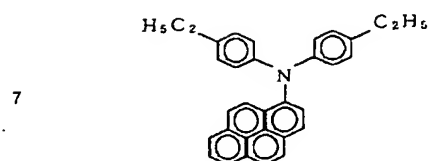
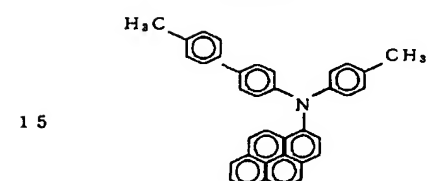
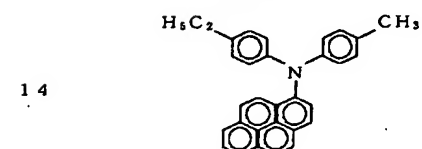
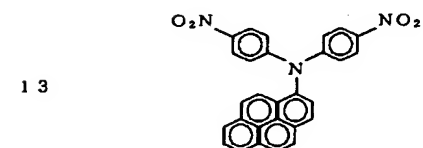
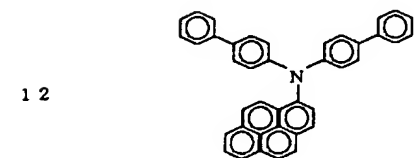
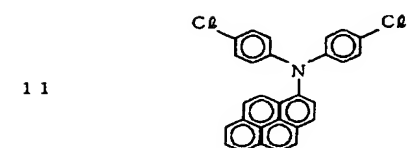
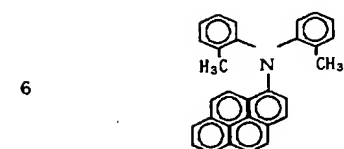
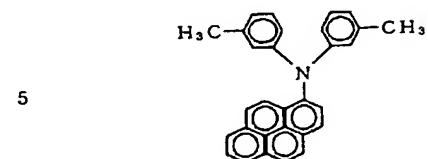
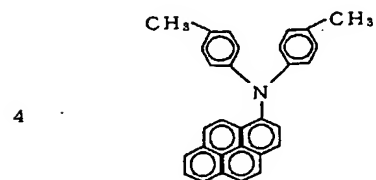
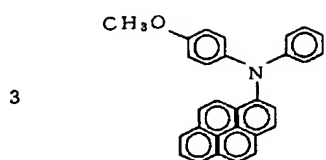
A_1 および/又は A_2 が複素環式の芳香族基の例としては次のような基が挙げられる。

基、ベンズイソチアゾリル基、イソダジロニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、キナゾリンジニル基、キノキサリンジニル基、ベンゾオキサジニル基、ベンゾキサジニル基及びナフタルイミジル基。

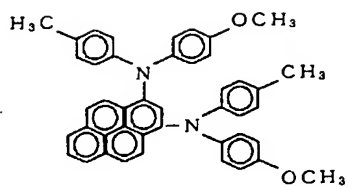
また、 A^1 、 A^2 が置換もしくは無置換のアルキル基である場合、それらは、前記(2)で定義したアルキル基と同じである。

次に本発明で使用される一般式(I)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

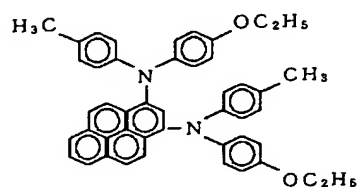




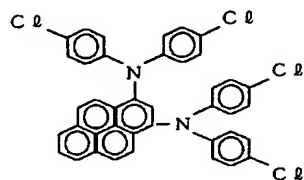
20



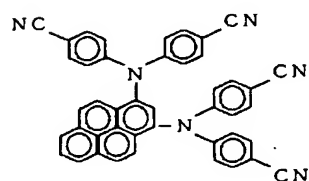
21



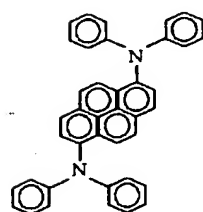
22



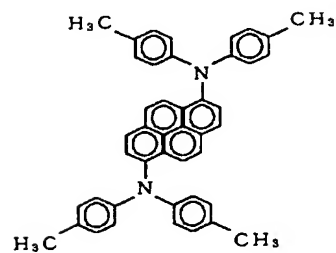
23



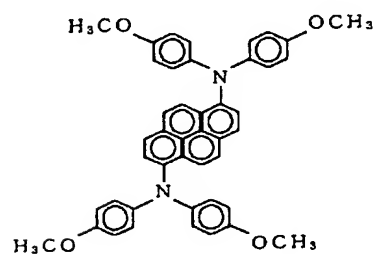
28



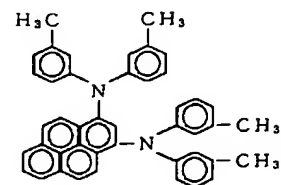
29



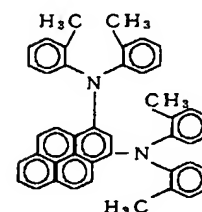
30



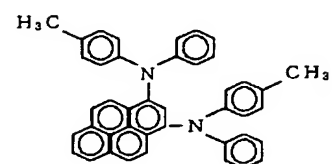
24



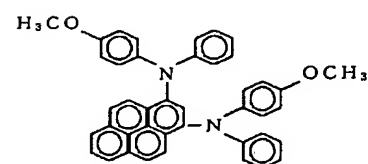
25



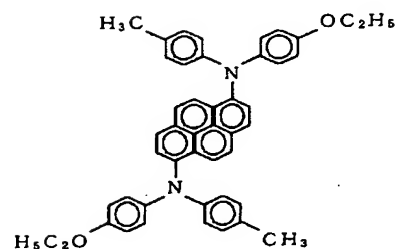
26



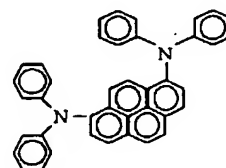
27



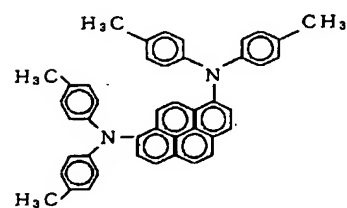
31

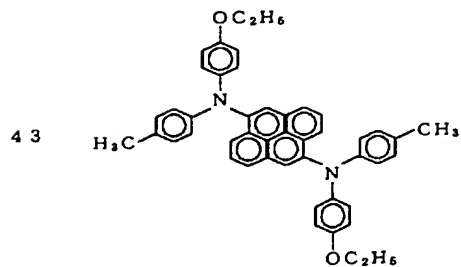
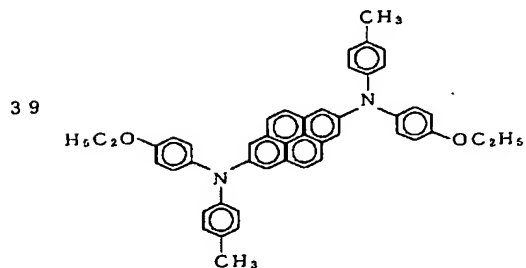
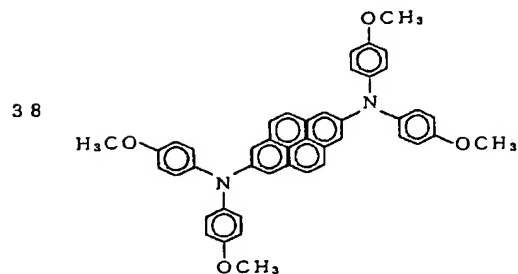
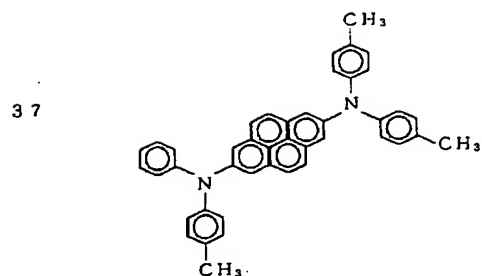
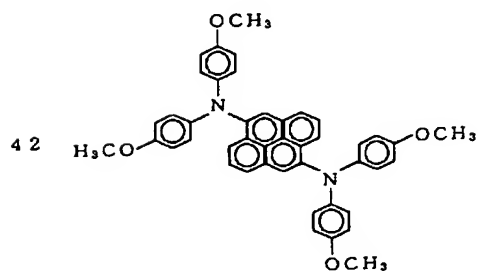
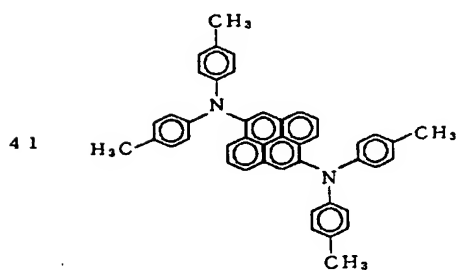
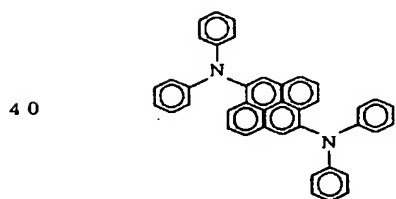
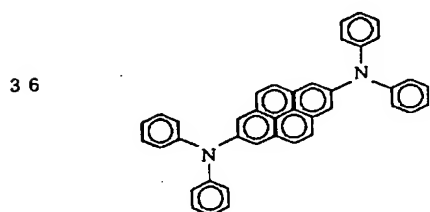
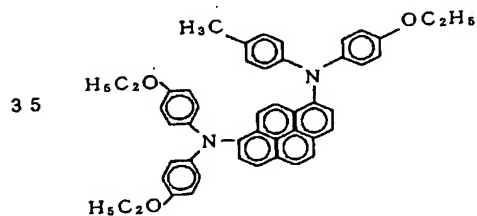
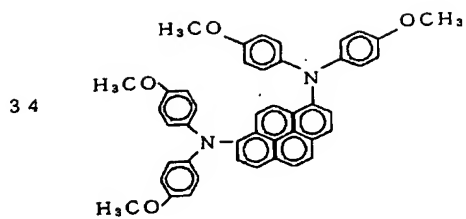


32



33





本発明における電界発光素子は、以上で説明した有機化合物を真空蒸着法、溶液塗布等により、有機化合物全体で $2\mu\text{m}$ より小さい厚み、さらに好ましくは、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することにより有機化合物層を形成し、陽極及び陰極で挟持することにより構成される。

以下、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

第1図は本発明の電界発光素子の代表的な例であって、基板上に陽極、発光層及び陰極を順次設けた構成のものである。

第1図に係る電界発光素子は使用する化合物が

単一でホール輸送性、電子輸送性、発光性の特性を有する場合あるいは各々の特性を有する化合物を混合して使用する場合に特に有用である。

第2図はホール輸送性化合物と電子輸送性化合物との組み合わせにより発光層を形成したものである。この構成は有機化合物の好ましい特性を組み合わせるものであり、ホール輸送性あるいは電子輸送性の優れた化合物を組み合わせることにより電極からのホールあるいは電子の注入を円滑に行ない発光特性の優れた素子を得ようとするものである。なお、このタイプの電界発光素子の場合、組み合わせる有機化合物によって発光物質が異なるため、どちらの化合物が発光するかは一義的に定めることはできない。

第3図は、ホール輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物の組み合わせにより発光層を形成するものであり、これは上記の機能分離の考えをさらに進めたタイプのものであると考えられる。

このタイプの電界発光素子はホール輸送性、電

が、必要に応じて、ホール輸送性化合物として芳香族第三級アミンあるいはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン等を、また電子輸送性化合物として、アルミニウムトリセオキシシ、またはペリレンテトラカルボン酸誘導体等を用いることができる。

本発明の電界発光素子は発光層に電気的にバイアスを付与し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし素子として機能しなくなる場合もあるので、発光層の形成には皮膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。更にこのような皮膜形成性に優れた化合物とたとえばポリマー結合剤を組み合わせ発光層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。また、電極からの電荷注入効率を向上させるために、電荷注入輸送層を電

子輸送性及び発光性の各特性を適合した化合物を適宜組み合わせることによって得ることができるので、化合物の対象範囲が極めて広がるため、その選定が容易となるばかりでなく、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるので、素子の発光色相が多様化するといった多くの利点を有する。

本発明の化合物はいずれも発光特性の優れた化合物であり必要により第1図、第2図及び第3図の様な構成をとることができる。

また本発明においては、前記一般式(1)における A^1 , A^2 あるいは置換基の種類を適宜選定することによりホール輸送性の優れた化合物あるいは電子輸送性の優れた化合物の両者の提供を可能とする。

従って、第2図及び第3図の構成の場合、発光層形成成分として、前記一般式(1)で示される化合物の2種類以上用いても良い。

本発明においては、発光層形成成分として前記一般式(1)で示される化合物を用いるものである

極との間に別に設けることも可能である。

陽極材料としてはニッケル、金、白金、パラジウムやこれらの合金或いは酸化錫(SnO_2)、酸化錫インジウム(ITO)、沃化銅などの仕事関数の大きな金属やそれらの合金、化合物、更にはポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール等の導電性ポリマーなどを用いることができる。

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、或いはこれらの合金が用いられる。陽極及び陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。

本発明においては、透明陽極を透明基板上に形成し、第1図~第3図の様な構成とすることが好ましいが、場合によってはその逆の構成をとっても良い。また透明基板としてはガラス、プラスチックフィルム等が使用できる。

また、本発明においては、この様にして得られ

た電界発光素子の安定性の向上、特に大気性の水分に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中に入れ、シリコンオイル等を封入するようにしても良い。

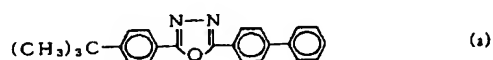
[実施例]

以下実施例に基いて、本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

ガラス基板上に大きさ $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 、厚さ 700\AA の酸化錫インジウム(ITO)による陽極を形成し、その上に前記化合物No.1からなるホール輸送層 750\AA 、下記一般式(a)で示されるオキサジアゾール誘導体からなる電子輸送層 750\AA 、アルミニウムからなる陰極 1000\AA を各々真空蒸着により形成し、第2図に示すような素子を作製した。蒸着時の真空度は約 $6 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 、基板温度は室温である。このようにして作製した素子の陽極及び陰極にリード線を介して直流電源を接続し、 23V の電圧を印加したところ電流密度 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が素子に流れ、青紫色の明瞭な発光が長時間にわたって確認

された。この時の輝度は約 $270\text{cd}/\text{m}^2$ であった。



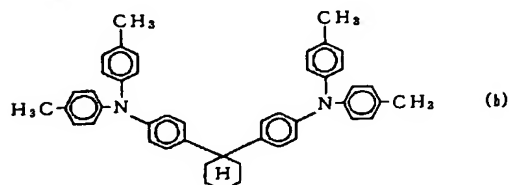
実施例 2 ~ 7

実施例1で用いた化合物No.1の代わりに下記に示す化合物を用いた以外は、実施例1と同様に操作し、下記の結果を得た。

実施例 No.	化合物 No.	印加電圧	電流密度	発光の色調	輝度
7	24	27V	65mA/cm ²	青	130cd/m ²
6	17	22V	52mA/cm ²	緑青	200cd/m ²
5	33	28V	102mA/cm ²	緑	570cd/m ²
4	15	24V	2.9mA/cm ²	青	25cd/m ²
3	8	16V	27mA/cm ²	緑	1180cd/m ²
2	4	21V	29mA/cm ²	青	530cd/m ²

実施例 8

電子輸送層形成成分として前記化合物No.11を用い、かつホール輸送層形成成分として下記一般式(b)で示されるジアミン誘導体を用いた以外は実施例1と同様にして陽極及び陰極で挟持し、第2図に示すような素子を作製した。この素子を実施例1と同様に駆動したところ、 31V で $96\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が素子に流れ、青色の明瞭な発光が長時間にわたって確認された。この時の輝度は約 $15\text{cd}/\text{m}^2$ であった。



[発明の効果]

本発明の電界発光素子は有機化合物層の構成材料として前記一般式(1)で示される化合物を用いたことから、低い駆動電圧でも長期間にわたって

輝度の高い発光を得ることが出来ると共に種々の色調を呈することが可能となる。

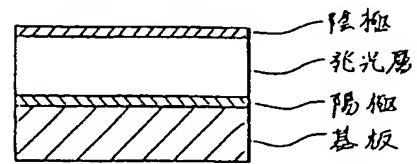
また素子の作成も真空蒸着法等により容易に行なえるので安価で大面積の素子を効率よく生産できる等の利点を有する。

4. 図面の簡単な説明

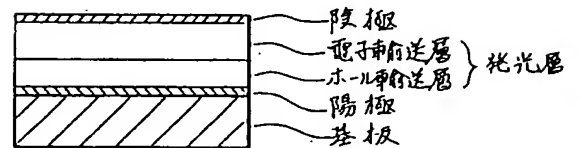
第1図-第3図は、本発明に係る電界発光素子の模式断面図である。

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 弁理士 池 浦 敏 明
(ほか1名)

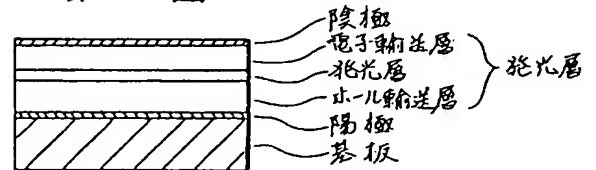
第 1 図



第 2 図



第 3 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.